

**SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE**

**Patent number:** JP11224679  
**Publication date:** 1999-08-17  
**Inventor:** SUGAWARA YASUSHI; UCHIDA MAKOTO; OBARA HIDEO; FUKUOKA HIROKO; EDA NOBUO  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: **H01M8/10; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02; H01M4/88; H01M8/10**  
- european: **H01M8/10B2**  
**Application number:** JP19980025744 19980206  
**Priority number(s):** JP19980025744 19980206

**Also published as:**

EP0935304 (A)  
CA2260731 (A)  
EP0935304 (B)

**Report a data error he**

**Abstract of JP11224679**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid high polymer fuel cell having small contact resistance between a high poly electrolyte film and gaseous diffusion electrodes, a large specific surface of reaction and an excellent discharge characteristic. **SOLUTION:** A high polymer electrolyte film is pinched by two gaseous diffusion electrodes, they are pressed by pressure lower than bonding pressure unit they reaches the bonding temperature, thereafter they are pressed with the bonding pressure. Consequently, bonding between the high polymer electrolyte film and the gaseous diffusion electrode is improved, and internal resistance is lowered, and besides a three-phase boundary is three-dimensionalized, further ME (a junction of high polymer electrolyte to the gaseous diffusion electrodes) having an enlarged specific surface of reaction is obtained, thus the high- powered solid high polymer fuel cell can be obtained.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-224679

(43)公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

4/88

4/88

E

8/10

8/10

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-25744

(22)出願日

平成10年(1998) 2月6日

(71)出願人 000003821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 菅原 靖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 小原 英夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

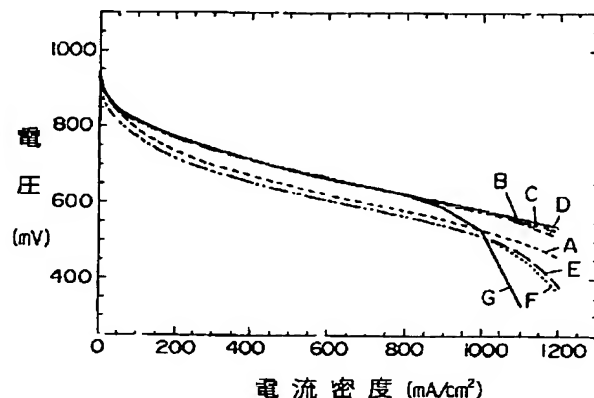
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高分子電解質膜とガス拡散電極との接触抵抗が小さく、反応比表面積の大きい放電特性の優れた固体高分子型燃料電池を得ることを課題とする。

【解決手段】 高分子電解質膜を2枚のガス拡散電極で挟み、接合温度になるまで接合圧力以下でプレスした後、接合温度でプレスすることにより、高分子電解質膜とガス拡散電極との接合状態を向上させて内部抵抗を低減させ、かつ三相界面を3次元化し、反応比表面積を拡大させたMEAが得られ、より高出力な固体高分子型燃料電池を実現できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子電解質膜の両面にガス拡散電極を接合する接合体を用いた固体高分子型燃料電池の製造方法において、前記高分子電解質膜とガス拡散電極とを接合圧力以下で加圧しながら接合温度に昇温させる工程、および接合温度に到達後前記圧力以上で加圧する工程を備えたことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項2】前記接合圧力以下の加圧が5～75 kgf/cm<sup>2</sup>である請求項1記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項3】高分子電解質膜の両面にガス拡散電極を接合した接合体からなる水素極および酸素極と、還元剤および酸化剤を供給する手段を備えた固体高分子型燃料電池において、前記高分子電解質膜とガス拡散電極からなる接合体を請求項1あるいは2に記載の方法により作製した固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールまたは化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする固体高分子型燃料電池（以下PEFCと記す）の製造方法に関するものである。

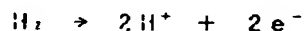
## 【0002】

【従来の技術】PEFCは、電解質である高分子電解質膜とガス拡散電極との接合体（以下MEAと記す）を水素極および酸素極とし、燃料として純水素や改質水素などの還元剤を、空気や酸素を酸化剤として供給する手段を備えた構成である。

【0003】PEFCでは負極、正極でそれぞれ（化1）、（化2）の反応が起こっている。

## 【0004】

## 【化1】



## 【0005】

## 【化2】



【0006】負極で発生したプロトンが高分子電解質膜を介して正極へ移動するが、高分子電解質膜とガス拡散電極との接合が不十分であると電極と高分子電解質膜との界面においてプロトンの移動が起こりにくくなり、その結果内部抵抗が増大する。

【0007】また、高分子電解質と電極との接合界面において触媒反応の起こる三相界面が形成され、この三相界面の面積は高分子電解質膜とガス拡散電極との接合状態によって支配される。このため、MEAの高分子電解質膜とガス拡散電極との接合状態はPEFCの特性を大きく左右する。

【0008】従来のMEAの製造方法として、例えば特

開平6-203849号公報、特開平8-88011号公報あるいは特開平8-106915号公報に固体高分子電解質膜をガス拡散電極で挟み、圧力25～200 kgf/cm<sup>2</sup>、温度120～200℃の一定の値でホットプレスを行い、高分子電解質膜とガス拡散電極を接合する方法が記載されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法によるMEAは高分子電解質膜とガス拡散電極の触媒層との界面における接合および三相界面の3次元化が不十分である。そのため電池の内部抵抗が増大し、触媒の利用率が低くなり、十分な電池の出力特性が得られていない。

【0010】本発明は高分子電解質膜とガス拡散電極との接合状態を向上させて内部抵抗を低減させ、かつ三相界面を3次元化し、反応面積を拡大させより高出力なPEFCを実現するための高分子電解質膜とガス拡散電極との接合方法、およびそれを用いた燃料電池を提供することとする。

## 【0011】

【課題を解決する手段】上記課題を解決するために、本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法は、高分子電解質膜の両面にガス拡散電極をホットプレスにより接合する工程において、前記高分子電解質膜とガス拡散電極とを接合圧力以下で加圧しながら接合温度に昇温させる工程、および接合温度に到達後前記圧力以上で加圧する工程を備えたことを特徴とする。

【0012】また本発明は、前記方法により作製した高分子電解質膜とガス拡散電極からなる接合体を用いた固体高分子型燃料電池である。

【0013】本発明によれば、高分子電解質膜とガス拡散電極との接合状態を向上させて内部抵抗を低減させ、かつ三相界面を3次元化し、反応面積を拡大させたMEAが得られ、より高出力なPEFCを実現できる。

## 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、高分子電解質膜の両面にガス拡散電極をホットプレスにより接合する工程において、上記高分子電解質膜とガス拡散電極とを接合圧力以下の圧力で加圧しながら接合温度に昇温させる工程、および接合温度に到達後前記圧力以上で加圧する工程を備えたことを特徴とする高分子電解質膜とガス拡散電極との接合方法であり、上記接合方法に従うと内部抵抗が低く、反応面積が大きいMEAが得られる。

【0015】昇温時の加圧は5～75 kgf/cm<sup>2</sup>が好ましく、より内部抵抗が低く、反応面積が大きいMEAが得られる。

【0016】本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1あるいは2の方法により作製されたMEAを用いたPEFCであり、MEAの内部抵抗が小さく、反応面積が

大きいため、高出力なPEFCが実現できる。

【0017】昇温時のプレス圧によるMEAの厚みの変化はなく、昇温時のプレス圧が $5\text{ kgf/cm}^2$ 以上であれば、高分子電解質膜と電極触媒層中の高分子電解質および電極触媒層中の高分子電解質同士が接近し、分子運動による分子鎖同士の絡み合いが起こりやすくなる。このため高分子電解質膜と電極触媒層中の高分子電解質および電極触媒層中の高分子電解質同士の接合状態が改善されプロトンの伝導性が向上し、内部抵抗が低くなると考えられる。

【0018】また、昇温時のプレス圧が上昇するとともに反応面積が増加し、活性化分極領域における電流密度は、MEAの白金触媒の反応面積に比例している。これは昇温時に加圧していることにより、溶媒および水分の蒸発による触媒層中の高分子電解質粒子の収縮が抑制され、白金との接触面積が増加したと考えられる。

【0019】しかし、プレス圧が $75\text{ kgf/cm}^2$ 以上と大きすぎると電極触媒層およびカーボンペーパーのガスチャネルがつぶれ、ガス拡散が妨げられる。

【0020】これらのことから、内部抵抗が低く、反応面積の大きいMEAを作製するには昇温時の加圧を接合圧力以下とし、好ましくは $20\sim 75\text{ kgf/cm}^2$ とする。

【0021】以下、本発明の実施の形態について説明する。

(実施の形態1) まず、白金触媒を担持させた炭素粉末をN-酢酸ブチルに混合し、白金触媒の分散液を得る。上記分散液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、高分子電解質のアルコール溶液を滴下し、続いて超音波分散器を用いてペースト状にした。このペーストをあらかじめテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(以下FEPとする)を溶着してなるカーボンペーパーの片面に塗着した後、乾燥してガス拡散電極を得た。上記電極2枚で高分子電解質膜を挟持しホットプレス機を用いて $120\sim 170^\circ\text{C}$ になるまで $5\sim 75\text{ kgf/cm}^2$ で加圧した後、ホットプレスにより $20\sim 150\text{ kgf/cm}^2$ で接合した。以上の工程により得られたMEAは内部抵抗が小さく、反応面積が大きいものになり、より高出力なPEFCが実現できる。

【0022】

【実施例】次に本発明の具体例を説明する。

【0023】(実施例1) まず、白金触媒を $10\sim 30\text{ Wt}\%$ 担持させた炭素粉末をN-酢酸ブチルに上記白金とN-酢酸ブチルの重量比が $1:120$ となるように混合し、白金触媒の分散液を得る。上記分散液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、高分子電解質のアルコール溶液を上記白金量と高分子電解質量が $1:2$ となるまで滴下し、続いて超音波分散器を用いてペースト状にした。高分子電解質のアルコール溶液は米国アルドリ

ッチケミカル社製の商品名“5% NAFION溶液”を用いた。このペーストをあらかじめ $20\sim 60\text{ Wt}\%$ のFEPを溶着してなる(株)東レ製のカーボンペーパーの片面に塗着した後、乾燥してガス拡散電極を得た。上記電極2枚で高分子電解質膜としてのパーフルオロカーボンスルホン酸膜を挟持し、ホットプレス機を用いて $5\text{ kgf/cm}^2$ に加圧しながら $150^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $150^\circ\text{C}$ に昇温後、 $50\text{ kgf/cm}^2$ でホットプレスした。高分子電解質膜は米国デュボン社製のNAFION112を用いた。このMEAを用いて構成したPEFCを電池Aとする。

【0024】(実施例2) 昇温時の加圧を $20\text{ kgf/cm}^2$ とした以外は実施例1と同じとした電池Bを作製した。

【0025】(実施例3) 昇温時の加圧を $50\text{ kgf/cm}^2$ とした以外は実施例1と同じとした電池Cを作製した。

【0026】(実施例4) 昇温時の加圧を $75\text{ kgf/cm}^2$ 、昇温後の加圧を $100\text{ kgf/cm}^2$ とした以外は実施例1と同じとした電池Dを作製した。

【0027】(比較例1) 昇温時の加圧を $0\text{ kgf/cm}^2$ とした以外は実施例1と同じとした電池Eを作製した。

【0028】(比較例2) 昇温時の加圧を $0\text{ kgf/cm}^2$ とした以外は実施例4と同じとした電池Fを作製した。

【0029】(比較例3) 昇温時の加圧を $100\text{ kgf/cm}^2$ とした以外は実施例4と同じとした電池Gを作製した。

【0030】上記の電池A、B、C、D、E、F、Gを加温加湿した水素(常圧)、酸素(常圧)で作動したときの昇温時プレス圧-内部抵抗曲線を図1に、昇温時プレス圧-活性化分極領域における電流密度を図2に、電流-電圧曲線図3にそれぞれ示した。

【0031】図1は昇温時のプレス圧に対して $200\text{ mA/cm}^2$ のときの内部抵抗をプロットしたものである。この図より昇温時プレス圧が上昇するとともに内部抵抗が低下しているのがわかる。また、昇温時プレス圧によらずMEAの厚みに変化は見られないので、昇温時のプレス圧が $5\text{ kgf/cm}^2$ 以上の電池A、B、C、D、Gは高分子電解質膜と電極触媒層中の高分子電解質および電極触媒層中の高分子電解質同士が接近し、分子運動による分子鎖同士の絡み合いが起こりやすくなり、高分子電解質膜と電極触媒層中の高分子電解質および電極触媒層中の高分子電解質同士の接合状態が改善されプロトンの伝導性が向上しているため、内部抵抗が低くなったと考えられる。

【0032】図2は昇温時プレス圧に対して活性化分極領域である内部抵抗補正した電池電圧が $850\text{ mV}$ のときの電流密度をプロットしたものである。活性化分極領

域における電流密度はMEAの白金触媒の反応面積に比例している。この結果、昇温時プレス圧が上昇するとともに反応面積が増加し、 $20 \text{ kgf/cm}^2$ 以上で $0 \text{ kgf/cm}^2$ のときの2.68倍になっている。白金触媒は同じものを用い、白金量も同じであるため、この結果は昇温時のプレス圧の増加に伴い、反応面積が大きくなったことを示している。これは昇温時に加圧していることにより、溶媒および水分の蒸発による触媒層中の高分子電解質粒子の収縮が抑制され、白金との接触面積が増加したと考えられる。

【0033】以上の図1、図2の結果からは昇温時のプレス圧が $5 \text{ kgf/cm}^2$ 以上で内部抵抗が小さく、反応比面積が大きいMEAが得られることが示された。電流密度に対する電圧を示した図3の結果より、昇温時のプレス圧が $100 \text{ kgf/cm}^2$ で作製した電池Gは高電流密度領域で特性低下がみられる。これは圧力が大きすぎて電極触媒層およびカーボンペーパーのガスチャネルがつぶれ、ガス拡散を妨げているためと考えられる。

【0034】以上より、内部抵抗が低く、反応面積の大きいMEAを作製するには昇温時の加圧が $5 \text{ kgf/cm}^2$ 以上 $75 \text{ kgf/cm}^2$ 以下で効果があり、特に $20 \sim 75 \text{ kgf/cm}^2$ で顕著な効果が見られた。

【0035】なお、本実施例においては白金触媒について説明したが、他のパラジウム、イリジウム等の貴金属触媒全般にも適用可能である。

【0036】また、本実施例においては白金触媒、高分子電解質、有機溶媒から成るペーストを調整し、撈水処理をしたカーボンペーパーに塗布、乾燥しガス拡散電極を作成したが、本実施例の製造方法に関わらず、貴金属触媒、高分子電解質を含むガス拡散電極全般に適用可能である。

【0037】さらに、本実施例においては高分子電解質としてパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂で説明したが、パーフルオロカーボン酸樹脂、スチレンージニルベンゼンスルホン酸樹脂、スチレンーブタジエンスルホン酸樹脂等のカチオン交換樹脂全般に適用可能である。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高分子電解質膜とガス拡散電極との接合状態を向上させて内部抵抗を低減させ、反応面積を拡大させたMEAが得られ、より高出力なPEFCを実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プレス圧と内部抵抗の関係を示す図

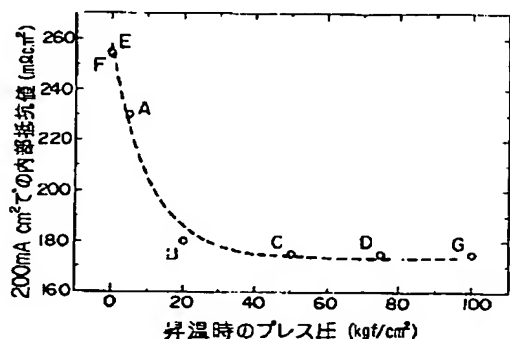
【図2】プレス圧と活性化分極領域における電流密度の関係を示す図

【図3】電流-電圧曲線を示す図

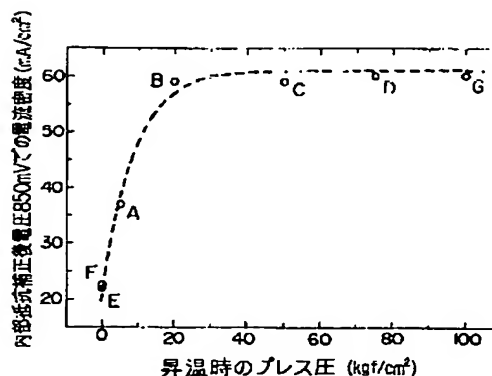
【符号の説明】

- A 昇温時の加圧が $5 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $50 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC
- B 昇温時の加圧が $20 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $50 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC
- C 昇温時の加圧が $50 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $50 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC
- D 昇温時の加圧が $75 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $100 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC
- E 昇温時の加圧が $0 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $50 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC
- F 昇温時の加圧が $0 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $100 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC
- G 昇温時の加圧が $100 \text{ kgf/cm}^2$ 、接合時の加圧が $100 \text{ kgf/cm}^2$ で作製したPEFC

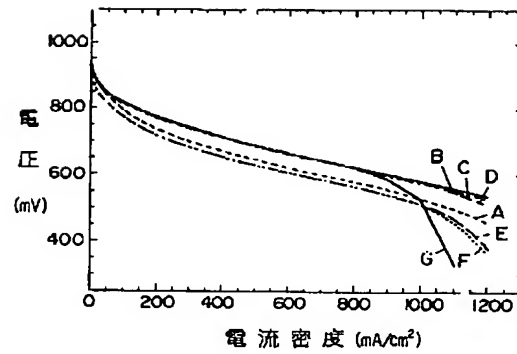
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 福岡 裕子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内